

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

Környezettudományi Centrum

A TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE A KÖRNYEZETTUDOMÁNYOKBAN

– ENTRÓPIA, EXTRÓPIA, EXERGIA –

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Készítette:

TREMMEL BÁLINT GERGELY
környezettudomány mesterszakos hallgató

Témavezető:

DR. MARTINÁS KATALIN
egyetemi docens



**Budapest
2010**

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. A termodinamika II. főtételének Farkas-féle bizonyítása.....	6
1. Történeti bevezető	6
2. A Farkas-lemma	7
3. Az extrópia és az exergia	15
1. Extrópia	15
2. Exergia	18
4. Köszönetnyilvánítás	22
5. Irodalomjegyzék.....	23

1. Bevezetés

A termodinamika a fizikának, e leghosszabb múlttal rendelkező természet-tudománynak egy „viszonylag újkeletű” – durván százhatvan éves múltra visszatekintő – tudományterülete, amely az energia különböző formákban való megjelenései közti átalakulásokkal foglalkozik. Az ezen folyamatokra vonatkozó alapvető szabályszerűségeket négy főtétele¹ foglalja össze. Ezek közül is a megértés szempontjából a legnagyobb kihívást a második tartogatja számunkra.²

Ez első hangzásra furcsának tűnhet, hiszen a clausiusi posztulátum – „A hő soha nem megy magától a hidegebb helyről a melegebb helyre.” – egy hétköznapi tapasztalatot fogalmaz meg. Mi lehet akkor ebben olyan bonyolult? Jogosnak hathat a kérdés, de ezen egyszerűnek tűnő megfogalmazás mögött több áll, mint ami elsőre látszik. „Ez a legrobosztusabb természettörvény. Minden cselekedetünket meghatározza. Megszabja a változások, folyamatok irányát, lehetőségét.” (MARTINÁS K. 2002)

A feladat tehát a második főtétel fizikai tartalmának matematikai formulába való öntése – vagyis annak, hogy vannak olyan folyamatok, amelyek két állapot között csak egy irányban zajlanak le. Ezt az irreverzibilitást sokféleképpen lehet megragadni. Az egyik, történetileg kialakult módja az entrópia függvény bevezetése.³ Ez a függvény a következő tulajdonságokkal bír: (i) mindig pozitív⁴, (ii) additív⁵, (iii) monoton növekvő,

¹ Ezek szöveges megfogalmazása a következőképpen hangzik: *0. főtétel* – Ha két rendszer termikus egyensúlyban van egy harmadikkal, akkor azok egymással is termikus egyensúlyban vannak. *1. főtétel* – Egy izolált rendszer belső energiája állandó. *2. főtétel* – Hő magától nem megy hidegebb helyről a melegebb felé. *3. főtétel* – Az abszolút hőmérsékleti skála zérus fokához közeledve minden folyamat leáll, és a rendszer entrópiája egy minimum értékhez tart.

² Érdemes fellapozni a szakirodalmat: ahány könyv, annyiféle értelmezés (UFFINK, J. 2001; MUSCHIK, W. 2008). Ez is mutatja, hogy nincs még teljesen egységes tárgyalása a témának.

³ A posztulátum ekkor a következőképp fogalmazódik át: egy izolált rendszer állapota úgy változik, hogy annak entrópiája az egyensúlyi állapotot jellemző maximális érték irányába növekszik, egészen addig, míg el nem éri a maximumot.

⁴ Az entrópia értéke abszolút zérus fokon érné el a nullát, ez a hőmérséklet azonban a harmadik főtétel értelmében végtelenül megközelíthető, de el nem érhető.

⁵ Az entrópiának ez a tulajdonsága teszi lehetővé, hogy az egyensúlyi termodinamikát alkalmazni lehet nemegyensúlyi rendszerekre a lokális egyensúly hipotézis segítségével.

és hogy (iv) az extenzív mennyiségek (X_i) homogén lineáris függvénye, amelyek szerinti első parciális deriváltjai megadják a hozzájuk tartozó intenzív paramétereket (Y_i) (FÉNYES I. 1968).

Talán már ennyi is elég ahhoz, hogy belássuk, amit a vámon nyerünk ezzel, azt elveszítjük a révén: míg a matematikai kezelhetőség elengedhetetlenül szükséges ahhoz, hogy számszerűsíthetővé tegyük a posztulátumban foglaltakat, addig az ebből fakadó absztraktivitás – az eredeti megfogalmazás egyszerűségével szemben – a közérthetőség rovására megy. Ezt csak tetézi az entrópia függvény standard bevezetésének módja, amely a figyelmes olvasó számára könnyen önellentmondásra vezet. Ez a megközelítési módszer a kvázisztatikus adiabatikus folyamatokra épít, amelyek – ahogy arra már a megnevezésükből következtetni lehet – eredendően magukban hordozzák a belső képtelenséget: A kvázisztatikusság velejárója, hogy a folyamatokban lezajló változások rendkívül lassan történnek meg, az adiabatikusság ugyanakkor megkövetelné, hogy mindez végtelenül gyorsan menjen végbe. Könnyen belátható, hogy e két feltétel egyszerre nem teljesülhet. Más irányból megközelítve a problémát, az irreverzibilis folyamatokat a reverzibilisekkel próbáljuk magyarázni, miközben a reális változásokat kívánnánk leírni.

A fentiek tükrében dolgozatomban céljaul a termodinamika második főtételenek befogadhatóbbá tételét tűztem ki, egy a szokásostól eltérő bevezetését adva a témának. Teszem mindezt annak reményében, hogy egy az itt bemutatásra kerülő módszerhez hasonló – vagyis komolyabb matematikai-fizikai háttérrel nem igénylő, szemléletes(ebb) jelentésű fogalmakkal operáló – megközelítési mód elősegítheti a clausiusi posztulátum jelentésének, továbbá az exergia fogalommal való kapcsolatának könnyebb és jobb megértését, szakirányú képzettségre való tekintet nélkül. E tudományos diákköri munka elsődleges célközönsége ennek okán a nem-fizikusok széles, azon belül is legfőképp a környezettudományok terén tevékenykedők szűkebb tábora.

Az alábbiakban a későbbi fejezetekben részletezésre kerülő gondolatmenet legfontosabb állomásainak rövid összefoglalóját adtam meg.

Kiindulásunk alapjául FARKAS GYULA (1847-1930) magyar fizikus és matematikus módszerét hívjuk segítségül. Első lépésként a Farkas-lemma grafikus értelmezését és bizonyítását adjuk. Ezen eredményre alapozva ezután belátjuk az ekaentrópia (e) függvénycsalád létezését, amelynek egyik nevezetes – a zéruspont

megválasztásától eltekintve *egyetlen* additív – tagja az entrópia függvény maga.⁶ E függvénycsalád azzal $a(z)$ – entrópiát is jellemző – tulajdonsággal rendelkezik, hogy adiabatikus folyamatok során a függvények értéke csak nőhet. Ezen folyamatok megválasztását a matematikai egyszerűsítés indokolja, ez azonban nem következik közvetlenül a termodinamika főtételeiből, így aztán gond nélkül megtehetjük, hogy a továbbiakban a növekedést már csak az izolált rendszerekre vesszük kötelező érvényűnek (természetesen erre a megkötésre is teljesül, hogy a függvényértékek ez esetben sem nőnek tovább az egyensúlyi állapotba érve). Ekkor egy még szélesebb ekaentrópia függvénycsaládot kapunk, amely magában foglalja a korábbi is, és amelyen belül a legáltalánosabban felírható additív ekaentrópia függvény (S^*) a következő alakot ölti:

$$S^* = K_1 \cdot S + a \cdot U + b \cdot V + c \cdot N + d \cdot q + e \cdot M + \dots + K_2$$

ahol S az entrópia, U a (belső) energia, V a térfogat, N a részecske szám, q az elektromos töltés és M a mágneses momentum; K_1 , K_2 , a , b , c , d , e , stb. szabadon választott, konstans értékkel rendelkező paraméterek. Ha $K_1=1$, $K_2=0$ és $a=b=c=d=e=\dots=0$, akkor visszkapjuk a már jól ismert entrópiát ($S^* = S$). Ha azonban ezeket úgy választjuk meg, hogy $K_1=-1$, $K_2=0$ és $a=T_0^{-1}$, $b=p_0 \cdot T_0^{-1}$, $c=-\mu_0 \cdot T_0^{-1}$, $d=-\Phi_0 \cdot T_0^{-1}$, $e=-H_0 \cdot T_0^{-1}$ stb., ahol p a nyomás, μ a kémiai potenciál, Φ az elektromos potenciál és H a mágneses térerősség, a jobb alsó indexben szereplő nulla pedig az adott rendszer egyensúlyi állapotához tartozó értékekre utal, akkor egy olyan mennyiséget kapunk – nevezzük ezt el *extrópiának* ($S^* = \Pi$) –, amely az adott rendszerre megadja az aktuális állapot egyensúlyitól való távolságát. Ez az érték sokkal informatívabb, mint az entrópia, legalábbis az előbb említett szempontból, és talán szemléletesebbé is teszi a clausiusi posztulátumot, miszerint a folyamatok egy magára hagyott rendszerben mindig az egyensúly irányába hatnak. Végezetül rámutatunk az extrópia és az exergia közötti kapcsolatra.

⁶ Aki etimológiában kicsit is járatosabb, az persze már az elnevezésből rájöhetett erre, hiszen az ekaentrópia jelentése: „olyan, mint az entrópia”.

2. A termodinamika II. főtétele Farkas-féle bizonyítása

Farkas Gyula (1847–1930), korának kiváló fizikusa (és matematikusa) 1895-ben napvilágot látott cikkében (FARKAS GY. 1895) az entrópia, valamint egy univerzális hőmérsékleti skála létezésének oly’ szabatos bizonyítását adta, amely jóval megelőzte korát, és az 1909-ben megjelent, szintén e témával foglalkozó, azóta világszerte ismertté vált, *Constantin Carathéodory* tollából született írást (CARATHÉODORY, C. 1909). Érdekes mód azonban *Farkas* ezen eredménye mégsem keltett jelentős nemzetközi visszhangot, amelynek okát talán a bizonyítás tömörségében érdemes leginkább keresni.

Ebben a fejezetben először a Farkas-féle bizonyítás sorsának egy rövid történeti kitekintését adjuk, majd ezt követően, idézve a néhány sorral korábban említett cikkből, grafikusán értelmezzük és bizonyítjuk a Farkas-lemmát, végül ezen megfontolásokra alapozva bevezetjük az abszolút entrópiát.

1. Történeti bevezető ⁷

A Farkas-féle bizonyítás története igencsak fordulatokkal teli múltra tekint vissza, amelynek több mint egy évszázados eseményeit alább foglaltam össze.

Az egész *Woldemar Voigt* göttingeni fizika professzor 1895-ben megjelent könyvével kezdődött, amelyben – egyebek mellett – az entrópiának egy a korábbiaknál egységesebb levezetését közölte (VOIGT, W. 1895). Voigt abból indult ki, hogy az integráló osztó létezése – a változók számától függetlenül – triviális. *Farkas Gyula* még ugyanabban az évben olvasta e munkát, és a benne foglaltakra reflektálandó megírta válaszcikkét, amely mind magyarul, mind németül megjelent (FARKAS GY. 1895; FARKAS, J. 1895). Ebben Farkas rámutatott, hogy az integráló osztó léte csak két változós esetben triviális: három vagy annál több változó esetén általában nem létezik. A termodinamika második főtétele azonban biztosítja az n -változós esetre is az integráló osztó létét, amely nem más, mint az abszolút hőmérséklet. Voigt olvasta Farkas cikkét, annak azonban csak az első felét vette tudomásul, vagyis hogy nem triviális az integráló osztó léte. Később meg is köszönte Farkasnak, hogy felhívta erre a figyelmét.

⁷ A bizonyítás történetéről és magáról a bizonyításról bővebben BRODSZKY I. (2003) írásában olvashatunk

Voigt ezt aztán tovább adta tanítványának, *Max Born*-nak, és végül ő volt az, aki rábeszélte a matematikus *Constantin Carathéodory*-t a probléma vizsgálatára, amelyből a világszerte ismert munka született (CARATHÉODORY, C. 1909).

Magyarországon az 1930-ban bekövetkezett halála után *Ortvay Rudolf* (1931-ben), majd *Fényes Imre* népszerűsítette Farkas Gyulát, mondván, hogy ő már a XIX. század végén megalkotta a Carathéodory-féle bizonyítást.

Ezután hosszú idő maradt ki, míg Farkas írása legközelebb az érdeklődés középpontjába került. 1997-ben Farkas Gyula születésének 150. évfordulójára emlékezve konferenciát rendeztek idehaza. Ebből az alkalomból ismét előkerült Farkas 1895-ben megjelent, Carathéodory-t majd másfél évtizeddel megelőző bizonyítása. Az igazi fordulat azonban csak ekkor következett, amikor is *Brodsky Ildikó* a kétféle bizonyítást összevetve észrevette, hogy azok mégsem azonosak: Farkas írása egy teljesen egyedi bizonyítása az entrópiának és az abszolút hőmérséklet – egy univerzális hőmérsékleti skála – létezésének.⁸

2. A Farkas-lemma⁹

A Farkas-lemma eredeti formájában (FARKAS GY. 1895), valamint egy durván száz évvel későbbi, alternatív megfogalmazásban (ERDEI A.–MARTINÁS K. 1997) a következőképpen szól:

„Adiabatikusan, azaz pusztán mechanikai műveletekkel egy test vagy testrendszer sem juttatható oly állapotba, amelybe pusztán hőközléssel, azaz hőnek be- vagy kivezetése által pusztán a hőfok megváltoztatásával juthat.”

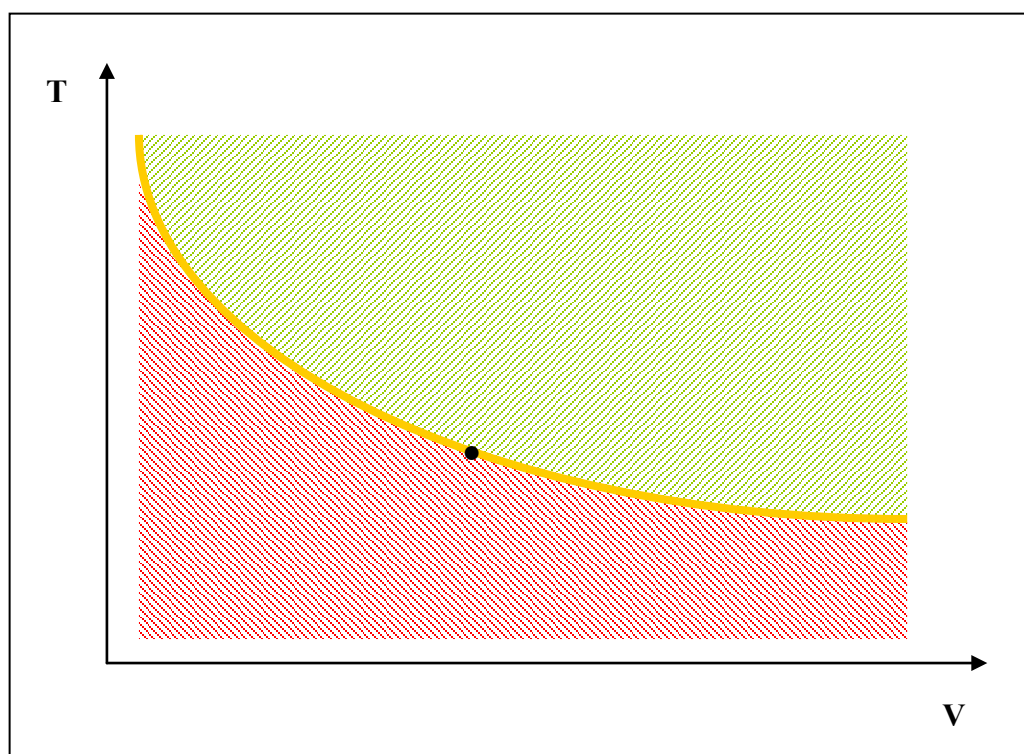
„Nincs olyan reverzibilis adiabatikus folyamat, mely a rendszer olyan állapotait köti össze, amik csak a hőmérséklet értékében különböznek.”

De mégis, mit jelentenek e sorok? És mi a következményük?

⁸ Én ezen a ponton kapcsolódtam be ebbe a munkába, amely e rendkívüli magyar eredmény megismer(tet)ését, és alkalmazását tűzte ki céljául.

⁹ A lemma szó jelentése segédétel. Ebben a fejezetben természetesen a termodinamikai Farkas-lemmával foglalkozunk. Azért fontos ezt itt megemlíteni, mert Farkas nevéhez fűződik egy másik, a lineáris programozással kapcsolatos lemma is, ami azonos néven vált ismertté a matematika tudományában.

Ezen kérdések megválaszolását – és a válaszok jobb megértését – szolgálja az alábbiakban megadott, grafikus értelmezése a lemmának.

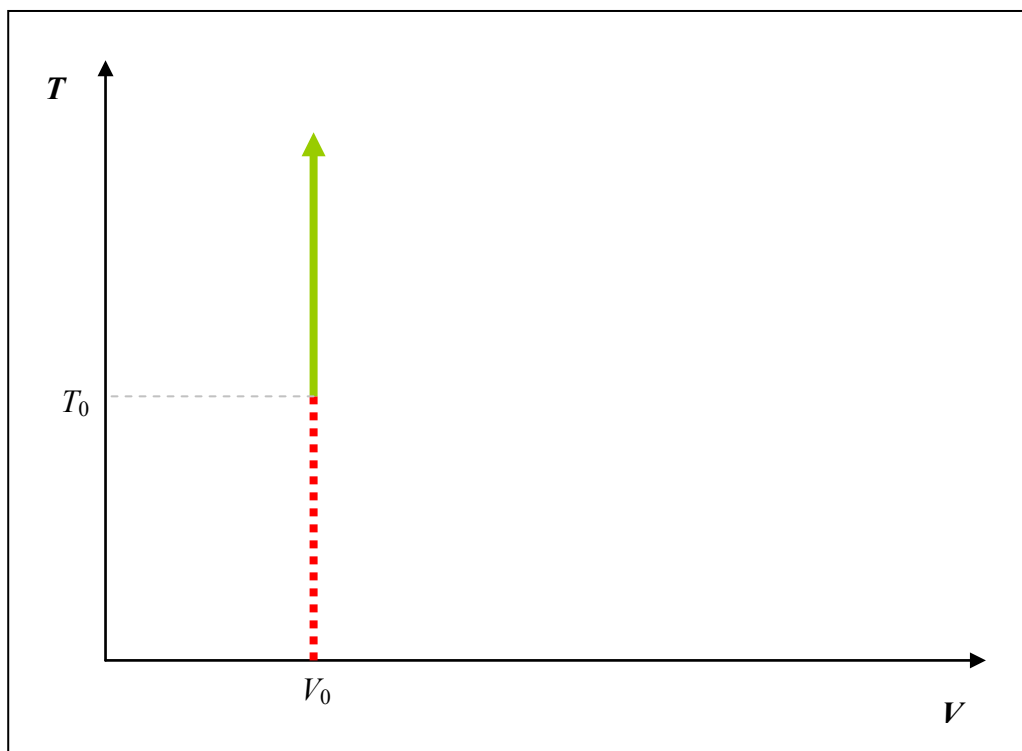


1. ábra. A Farkas-lemma jelentése.

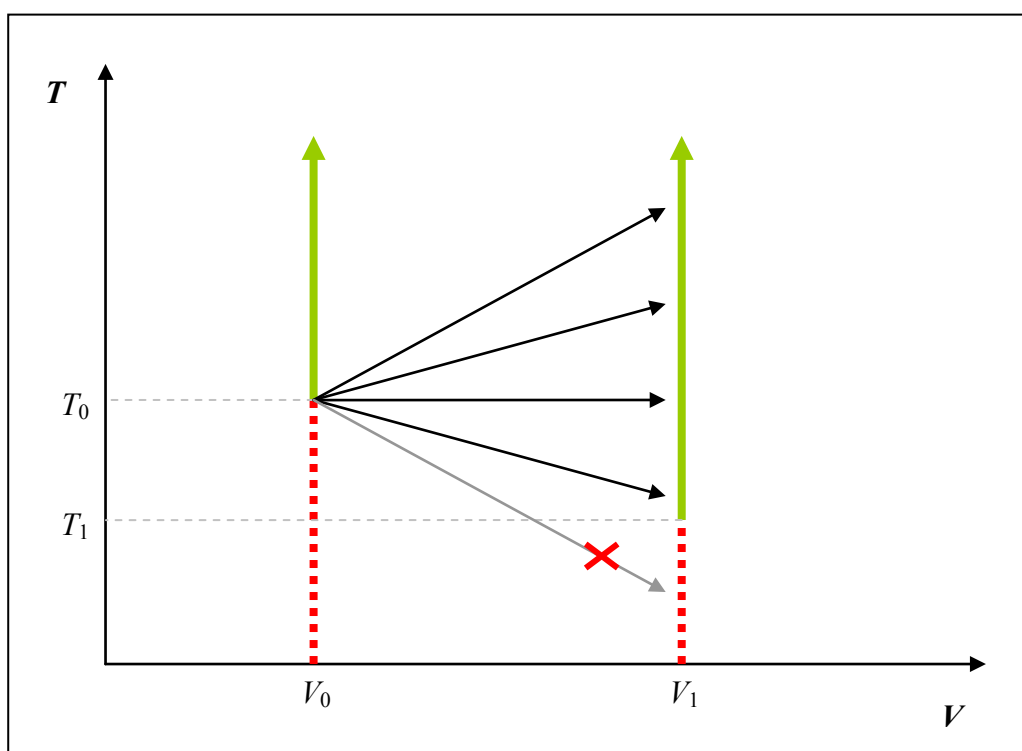
Az 1. ábrán a Farkas-lemma szemléletes jelentése látható. Szavakba öntve a látványt: a kiindulási állapotba (fekete pont) húzott kvázisztatikus adiabatikus folyamat (az aransárga színnel jelölt görbe) az állapotteret két – egy adiabatikusan elérhető (zöld csíkozású), illetve egy ily módon el nem érhető (pirosan csíkozott) – térrészre bontja.

A Farkas-lemma ereje – mint ahogy azt rövidesen látni fogjuk – az entrópia fogalmának egyszerű bevezetésében rejlik. Előtte azonban térjünk ki a segédétel grafikus bizonyítására.

Egy (V_0, T_0) értékekkel jelzett kezdeti állapotból kiindulva, a térfogatot állandó értéken tartva vizsgáljuk az adiabatikus munkavégzéssel elérhető állapotokat (például, hogy mi történik egy pohár víz megkeverésekor). A második főétel értelmében $dV = 0$ miatt a hőmérséklet (T) csak nőhet. A 2. ábrán látható zöld nyíl jelképezi ezeket a hőmérséklet értékeket. A T_0 -nál alacsonyabb hőmérsékletek, vagyis a piros, szaggatott vonallal jelölt állapotok elérése azt jelentené, hogy a rendszer munkát végez a lehűlése során. Az idézett főétel azonban megtiltja az ilyen folyamatok végbemenetelét.

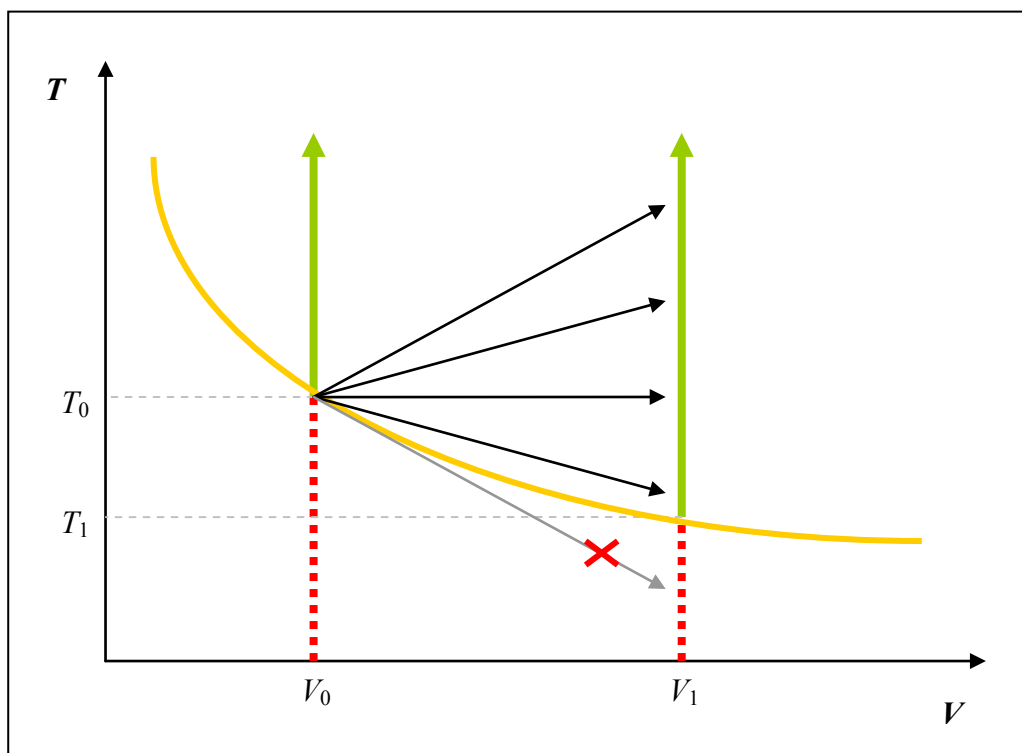


2. ábra. A Farkas-lemma grafikus bizonyításának első lépése.



3. ábra. A Farkas-lemma grafikus bizonyításának második lépése.

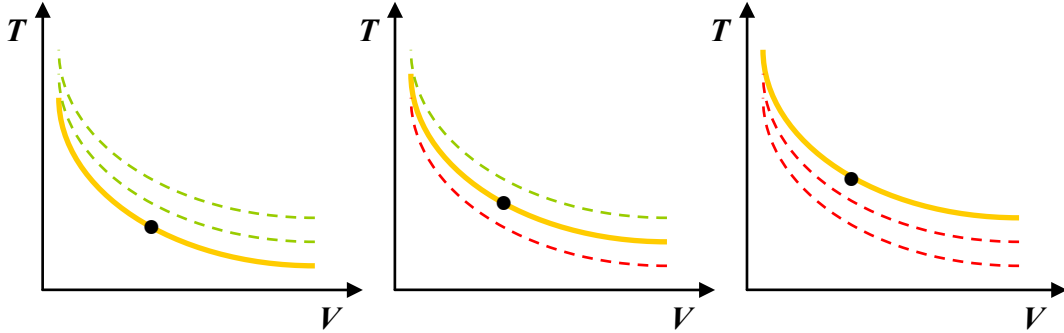
Most nézzük meg, hogyan változik a kép, ha a térfogatot nem rögzítem. A szemléletesség kedvéért induljunk ki ismét a (V_0, T_0) értékekkel jelzett kezdeti állapotból. Természetesen az előző pontban tárgyaltak speciális esetként továbbra is érvényesek maradnak, a térfogatváltozás lehetőségéből adódóan viszont új állapotok is elérhetővé válnak. Induljunk hát el a V_1 irányába. A térfogat megváltozása ($dV \neq 0$) esetén már nem tehetünk olyan egyértelmű kijelentéseket, mint az előbb, hiszen a konkrét folyamattól függ, hogy a térfogat (V) megnövekedésével hogyan változik a hőmérséklet. A tapasztalat azt mutatja, hogy pusztán adiabatikus munkavégzéssel ekkor sem érhető el minden állapot: mint ahogy az a 3. ábráról leolvasható, még ha csökken is a hőmérséklet, akkor sem süllyedhet egy bizonyos – a V_1 térfogatra jellemző T_1 – érték alá.



4. ábra. A Farkas-lemma grafikus bizonyításának harmadik lépése.

Most pedig vigyük tovább az előző pont gondolatmenetét egy lépéssel, és nézzük meg, hogy hogy más – a V_1 -től eltérő – térfogat értékek mellett milyen hőmérsékleteket kapunk az adiabatikusan elérhető állapotok hataraként. Ha a vizsgált pontokat elég sűrűn vesszük fel, akkor a szemünk előtt kirajzolódik egy matematikailag jól definiált, a 4. ábrán aransárga színnel jelölt határfelület. Alaposabban szemügyre véve – némi megfontolást követően – rájöhethetünk arra, hogy ez nem más, mint az adott kiindulási

állapothoz – az ábrán a (V_0, T_0) ponthoz – húzott kvázisztatikus adiabatikus folyamatot leíró görbe. Ezzel bizonyítottuk is a Farkas-lemmát.



5. ábra. Adiabatikusan elérhető állapotok időbeni vizsgálata.

Az 5. ábrán egy valódi (irreverzibilis) adiabatikus folyamat során elért állapotok egymást követő pillanatfelvételeit ábrázoltuk. Ha ezekre úgy tekintünk most, mint az éppen aktuális kiinduló állapotok, akkor az előbb bizonyított lemma értelmében az adiabatikus folyamat által érintett minden egyes ponthoz rendelhetünk egy kvázisztatikus adiabatikus görbét, ami megszabja a jövőre nézve lehetséges állapotok halmazát.

Egy szabadon megválasztott V_0 térfogatot – általánosabb formában $X_{i,0}$ állapotjelzőket – lerögzítve ez az éppen aktuális állapothoz tartozó kvázisztatikus adiabatikus határfelületből kimetsz egy konkrét T_0 értéket, amelyre mint egy független állapotjelző tekinthetünk. Ekkor áttérhetünk a – V térfogathoz (X_i állapotjelzőkhöz) tartozó – T hőmérséklet következő alakú felírására: $T = T(T_0, V)$ ($T = T(T_0, \underline{X})$), ahol \underline{X} az X_i állapotjelzőket összefoglaló jelölése).¹⁰

Az 5. ábrát képzeletben kiegészítve egy rögzített V_0 értékkel könnyen belátható az előálló T_0 állapotjelző azon tulajdonsága, amely szerint irreverzibilis adiabatikus folyamatok során az értéke csak nőhet. Az így viselkedő mennyiségeket *Sir Ralph Howard Fowler* után ekaentrópiának nevezzük (FOWLER, R. H. 1936). Ennek

¹⁰ MARTINÁS K. et al. (2006) alapján ez az ideális gázra a $T = T_0 \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-R}{C_V}}$ alakot ölti, ahol T az ideális

gáz hőmérséklete V térfogat mellett, T_0 a rögzített V_0 által meghatározott hőmérséklet, R az univerzális gázállandó, C_V az állandó térfogaton vett hőkapacitás.

értelmében a korábban használt T_0 -ról áttérhetünk – az ekaentrópiára utaló – e jelölésre ($T_0 \rightarrow e$). A fentieket összefoglalva, a második főtétel értelmében adiabatikus folyamatok során e (ekaentrópia) nem csökkenhet.

Most vizsgáljuk meg az ekaentrópia és a hő kapcsolatát.

Munkavégzés nélküli – azaz $V = \text{állandó}$ ($\underline{X} = \text{állandó}$) – esetben a hőközlés a következő alakban írható fel:

$$dQ = C_v \cdot dt \quad \left(dQ = C_{\underline{x}} \cdot dt \right),$$

A hőmérsékletváltozást (dt) az ekaentrópiával (e) kifejezve ez az összefüggés még tovább alakítható:

$$dQ = C_v \cdot \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de = E \cdot de \quad \left(dQ = C_{\underline{x}} \cdot \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de = E \cdot de \right),$$

ahol $E = C_v \cdot \frac{\partial t}{\partial e}$ ($E = C_{\underline{x}} \cdot \frac{\partial t}{\partial e}$) egy ún. integráló osztó.¹¹ Vagyis azt kapjuk, hogy

$$de = \frac{dQ}{E}.$$

Reverzibilis munkavégzés esetén a képlet némiképp módosul:

$$dQ = C_v \cdot dt + A \cdot dV \quad \left(dQ = C_{\underline{x}} \cdot dt + \sum_{i=1}^n A_i \cdot dX_i \right).$$

A hőmérséklet megváltozását most ismét az ekaentrópiával kifejezve

$$dt = \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de + \frac{\partial t}{\partial V} \cdot dV \quad \left(dt = \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de + \sum_{i=1}^n \frac{\partial t}{\partial X_i} \cdot dX_i \right),$$

¹¹ Az integráló osztó egy olyan matematikai kifejezés, amelynek a legfontosabb tulajdonsága, hogy osztva vele integrálható – vagyis csak a kezdeti és végállapottól függő – mennyiséget kapunk.

és azt az előző egyenlőségbe behelyettesítve az összefüggés a következőként néz ki:

$$dQ = C_v \cdot \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de + \underbrace{\left(C_v \cdot \frac{\partial t}{\partial V} + A \right)}_0 \cdot dV$$

$$\left(dQ = C_{\underline{x}} \cdot \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de + \sum_{i=1}^n \underbrace{\left(C_{\underline{x}} \cdot \frac{\partial t}{\partial X_i} + A_i \right)}_0 \cdot dX_i \right)$$

Bár ez első ránézésre rémisztőleg hathat, reverzibilis munkavégzés mellett a(z) összegként felírt) második tag zérusnak adódik, azaz

$$dQ = C_v \cdot \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de = E \cdot de \quad \left(dQ = C_{\underline{x}} \cdot \frac{\partial t}{\partial e} \cdot de = E \cdot de \right),$$

vagyis az ekaentrópiaváltozás (de)

$$de = \frac{dQ}{E}.$$

Valódi (irreverzibilis) munkavégzés esetén az ekaentrópia termelés már nem csak a hőközlésből származik, így ekkor

$$de > \frac{dQ}{E}.$$

Összegezve a fentieket, a teljes ekaentrópia növekedés mindig nagyobb-egyenlő, mint a hőközlésből származó, a valódi munkából jövő rész ugyanis csak pozitív lehet, egyenlőség pedig csak reverzibilis esetben van. Vagyis

$$de \geq \frac{dQ}{E}.$$

Most az első főtétele felhasználva írjuk fel a hőközlést az ekaentrópia, valamint a (belső) energia és a térfogati munka segítségével.

$$dQ = dU - dW$$

$$E \cdot de = dU - (-p \cdot dV) = dU + p \cdot dV$$

Ekkor az E integráló osztóval leosztva mindkét oldalt, az ekaentrópia megváltozására azt kapjuk, hogy

$$de = \frac{1}{E} \cdot dU + \frac{p}{E} \cdot dV .$$

Mivel a képletben mind az U (belső) energia, mind a V térfogat additív – azaz összeadódó – mennyiség, ezért az itt szereplő e ekaentrópiának is annak kell lennie. Ez a tulajdonság azonban nem teljesül automatikusan minden e -re, így azt az E alkalmas megválasztásával érhetjük el. FARKAS GY. (1895) cikkében arra a következtetésre jutott, hogy az additív ekaentrópia úgy és akkor áll elő, ha az integráló osztó helyére T abszolút hőmérsékletet írunk (ezen állítás részletes bizonyítását lásd ugyanott):

$$de = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{p}{T} \cdot dV .$$

Ezt a kifejezést most tagonként kiintegrálva az eredményül kapott mennyiség az abszolút entrópia:

$$S = \frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V$$

$$\left(S = \frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \frac{\mu}{T} \cdot N - \frac{\Phi}{T} \cdot q - \frac{H}{T} \cdot M - \dots \right)$$

Megjegyzés:

A második főtétele a folyamatok irányára nézve egy általánosan érvényes korlátot fogalmaz meg, ezért annak matematikai levezetése elvileg bármilyen más folyamattal is megoldható volna. Mi indokolja hát, hogy a fentiekben mi mégis az adiabatikusan végbemenő folyamatokra összpontosítottunk? Eleink tapasztalata az. Eszerint a posztulátum tartalma ezen folyamatokra támaszkodva szemléltethető, illetve ragadható meg a legjobban, ez pedig a jelen dolgozat céljával teljes mértékig egybevág.

3. Az extrópia és az exergia

Az előző pontban tárgyalt levezetés során adiabatikus folyamatokat feltételeztünk. A fenti megjegyzésben azonban már utaltam rá, hogy ezt a termodinamika főtételei sehol nem írják elő, használatukra pusztán az egyszerűbb matematikai kezelhetőség okán volt szükségünk. Ennek fényében következő lépésként megtehetjük, hogy innentől kezdve a növekedést már csak az izolált rendszerekre vesszük kötelező érvényűnek (természetesen a függvényértékek ez esetben sem nőnek tovább az egyensúlyi állapotba érve). Ekkor egy még szélesebb ekaentrópia függvénycsaládot kapunk, amely magában foglalja a korábbi is, és amelyen belül a legáltalánosabban felírható additív ekaentrópia függvény (S^*) a következő alakot ölti:

$$S^* = K_1 \cdot S + a \cdot U + b \cdot V + c \cdot N + d \cdot q + e \cdot M + \dots + K_2,$$

ahol S az entrópia, U a (belső) energia, V a térfogat, N a részecske szám, q az elektromos töltés és M a mágneses momentum a rendszer állapotjelzői; K_1, K_2, a, b, c, d, e , stb. szabadon választott, konstans értékkel rendelkező paraméterek.

Ha ezeket $K_1 = 1, K_2 = 0$ és $a = b = c = d = e = \dots = 0$ értékűnek választjuk meg, azaz

$$S^* = 1 \cdot S + 0 \cdot U + 0 \cdot V + 0 \cdot N + 0 \cdot q + 0 \cdot M + \dots + 0 = S,$$

akkor eredményül a már jól ismert abszolút entrópiát kapjuk vissza ($S^* = S$), végeredményben alátámasztva ezzel azon korábbi állításunknak, hogy a szűkebben értelmezett ekaentrópia függvények a bővebb függvénycsaládnak is tagjai.

Most azonban lássuk, mi történik akkor, ha a fenti paramétereknek más értékeket adunk!

1. Extrópia

Legyen most $K_1 = -1, K_2 = 0$ és $a = \frac{1}{T_0}, b = \frac{p_0}{T_0}, c = -\frac{\mu_0}{T_0}, d = -\frac{\Phi_0}{T_0}, e = -\frac{H_0}{T_0},$

stb., ahol p a nyomás, μ a kémiai potenciál, Φ az elektromos potenciál és H a mágneses

tézerősség, a jobb alsó indexben szereplő nulla pedig az egyensúlyi állapothoz tartozó értékekre utal. Ekkor a függvény az

$$S^* = -S + \frac{1}{T_0} \cdot U + \frac{p_0}{T_0} \cdot V - \frac{\mu_0}{T_0} \cdot N - \frac{\Phi_0}{T_0} \cdot q - \frac{H_0}{T_0} \cdot M - \dots + 0 = \Pi$$

alakot ölti, amellyel – az entrópiára felírt $S = \frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \frac{\mu}{T} \cdot N - \frac{\Phi}{T} \cdot q - \frac{H}{T} \cdot M - \dots$

összefüggés behelyettesítését, majd az elvégezhető kiemelések végrehajtását követően – az ekaentrópia függvénycsalád egy másik tagját állítjuk elő, amelyet *extrópia*nak nevezünk el ($S^* = \Pi$).

$$\Pi = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \cdot U + \left(\frac{p_0}{T_0} - \frac{p}{T} \right) \cdot V - \left(\frac{\mu_0}{T_0} - \frac{\mu}{T} \right) \cdot N - \left(\frac{\Phi_0}{T_0} - \frac{\Phi}{T} \right) \cdot q - \left(\frac{H_0}{T_0} - \frac{H}{T} \right) \cdot M - \dots$$

Joggal merülhet fel a kérdés az Olvasóban, hogy mi értelme ennek, mit nyerünk mi ezzel? Ahhoz, hogy ezt megválaszolhassuk, előbb nézzük meg az extrópia tulajdonságait (POÓR V. 2005).

1. Egyensúlyi állapotban az extrópia értéke zérus. Mindez megfordítva is igaz: ha az extrópia zérus, az azt jelenti, hogy egyensúlyi állapotban vagyunk.

2. A környezetével kölcsönható rendszer extrópiája – a kiegyenlítődésből adódóan – mindig csökken.

Összegezve, az extrópia értéke nemegyensúlyi állapotban mindig pozitív, és ez mindaddig csökken, amíg el nem éri az egyensúlyi állapotot, amikor is nulla értéket vesz fel.

Az extrópia tehát a rendszer aktuális állapotának egyensúlyitól való távolságát adja meg. Ezzel, igaz, elveszítjük az entrópiára jellemző abszolút leírás előnyeit, ugyanakkor egy a környezettől függő olyan relatív mennyiséget nyerünk, amely lehetővé teszi a nemizolált rendszerek – és így a valóság – kényelmesebb tárgyalását. Előnyeit gyarapítja továbbá, hogy talán érzékletesebb képét adja a clausiusi posztulátumnak, miszerint egy magára hagyott rendszerben a folyamatok mindig a kiegyenlítődés irányába hatnak.

Megjegyzés:

Az extrópia képletét természetesen nemcsak a fenti gondolatmenet irányából lehet levezetni, hanem annak definíciója alapján is.

MARTINÁS K. (2002) megfogalmazásában az extrópia „A rendszer és a környezet együttes entrópiahiányát jelenti.”. Másképpen fogalmazva, az extrópia a rendszer és a környezet¹² közös végső (egyensúlyi), illetve kezdeti (nemegyensúlyi) állapotához tartozó entrópiák különbségeként állítható elő. Használjuk most az előbbire az $S_{\Sigma,eq}$, míg utóbbira az $S_{\Sigma,non-eq}$ jelölést. Ezeket aztán még tovább bonthatjuk, ha külön írjuk fel a környezet ($S_{0,eq}$ ill. $S_{0,non-eq}$), valamint a rendszer (S_{eq} ill. S_{non-eq}) állapotából adódó entrópia tagokat. Vagyis az extrópia definíciója matematikailag így írható fel:

$$H = S_{\Sigma,eq} - S_{\Sigma,non-eq} = (S_{0,eq} + S_{eq}) - (S_{0,non-eq} + S_{non-eq}),$$

ahol

$$S_{\Sigma,eq} = \underbrace{\frac{1}{T_0} \cdot U_0 + \frac{p_0}{T_0} \cdot V_0 - \frac{\mu_0}{T_0} \cdot N_0 - \dots}_{S_{0,eq}} + \underbrace{\frac{1}{T_0} \cdot U + \frac{p_0}{T_0} \cdot V - \frac{\mu_0}{T_0} \cdot N - \dots}_{S_{eq}} = S_{0,eq} + S_{eq}$$
$$S_{\Sigma,non-eq} = \underbrace{\frac{1}{T_0} \cdot U_0 + \frac{p_0}{T_0} \cdot V_0 - \frac{\mu_0}{T_0} \cdot N_0 - \dots}_{S_{0,non-eq}} + \underbrace{\frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \frac{\mu}{T} \cdot N - \dots}_{S_{non-eq}} = S_{0,non-eq} + S_{non-eq}.$$

A fenti két képletet összevetve feltűnhet, hogy a környezetre vonatkozó, entrópiát megadó tagok összege mindkét esetben azonos formában áll elő ($S_{0,eq} = S_{0,non-eq}$), így azok az extrópia felírása közben kiesnek:

$$H = (\cancel{S_{0,eq}} + S_{eq}) - (\cancel{S_{0,non-eq}} + S_{non-eq}) = S_{eq} - S_{non-eq}.$$

¹² Érdemes volna ezen a ponton a két fogalom – a rendszer és a környezet – értelmezését adni. Az előbbi kifejezést itt elemi termodinamikai rendszer értelemben használjuk, vagyis úgy tekintünk rá, mint egy n darab, helytől független állapotjelzővel megadható – azaz térbeli szempontból oszthatatlan – részére a térnek. Ezek kölcsönható rendszere az összetett termodinamikai rendszer (MARTINÁS K. 2002). Az ezeket befogadó térrészt definiáljuk termodinamikai környezetként, amely azzal a tulajdonsággal rendelkezik, hogy az elemi/összetett rendszerrel való kölcsönhatása során az állapotát jelző intenzív paraméterek nem változnak meg. Ezen állapotjelzőket itt – az egyszerűség kedvéért – idő- és helyfüggetlennek vettük.

Ezután már csak annyi dolgunk van hátra, hogy a megmaradt tagokba behelyettesítsünk, és végrehajtjuk a lehetséges kiemeléseket az egyenlőség jobb oldalán.

$$\begin{aligned}\Pi &= \left(\frac{1}{T_0} \cdot U + \frac{p_0}{T_0} \cdot V - \frac{\mu_0}{T_0} \cdot N - \dots \right) - \left(\frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \frac{\mu}{T} \cdot N - \dots \right) \\ \Pi &= \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \cdot U + \left(\frac{p_0}{T_0} - \frac{p}{T} \right) \cdot V - \left(\frac{\mu_0}{T_0} - \frac{\mu}{T} \right) \cdot N - \dots\end{aligned}$$

Mint látjuk, sikerült előállítanunk a korábban megismert formulát.

E levezetés nagy előnye, hogy rámutat a definíció szerencsés következményére, vagyis arra, hogy az extrópia kiszámításához nincs szükségünk a környezet extenzív paramétereinek – nehézségekbe ütköző – meghatározására, mivel azok a fent bemutatott módon kiejtik egymást.

2. Exergia

Az exergiáról majdnem mindenki hallott már, napjainkban pedig az jellemző, hogy egyre többen egyre több célra használják. Mégis, ha valaki olyannak kéne elmagyarázni a kifejezést, aki korábban még nem találkozott ezzel, feltehetőleg sokan jönnének zavarba. Ez persze többnyire nem is a hallgatóság hibája, mivel elég ritka, hogy a fogalom jelentésének (és lehetséges alkalmazásainak) rendes bevezetését kapják meg. Ez az alfejezet ezen próbál némileg változtatni.

Mi is az az exergia? Definíció szerint a rendszer és környezete (belső) energiájából – elméletileg¹³ – kinyerhető maximális munkavégző képesség, vagyis azt adja meg, hogy „a rendszer maximum mennyi munkát tud végezni ideális körülmények között az adott környezetben” (MARTINÁS K. 2002). Aki figyelmesen olvasta végig az előző alfejezetet, annak ismerősen csenghet az idézet utolsó két szava, az extrópiáról ugyanis szintén azt állítottuk, hogy értéke az adott környezettől függ. Vajon ez csak a véletlen műve?

Ahhoz, hogy ezt kiderítsük, először írjuk fel az exergia képletét:

¹³ Azért e jelző, mert a $dS = 0$ feltétel a valódi folyamatoknál általában nem teljesül.

$$B = (T - T_0) \cdot S - (p - p_0) \cdot V + (\mu - \mu_0) \cdot N + (\Phi - \Phi_0) \cdot q + (H - H_0) \cdot M + \dots,$$

ahol B az exergia, T az abszolút hőmérséklet, S az entrópia, p a nyomás, V a térfogat, μ a kémiai potenciál, N a részecskeszám, Φ az elektromos potenciál, q az elektromos töltés, H a mágneses térerősség és M a mágneses momentum, a jobb alsó indexben szereplő nulla pedig az állandó entrópia érték melletti egyensúlyi állapotra utal.

Idézzük most fel az extrópia függvényünk ekaentrópiából levezett alakját, majd tüntessük el a törtek nevezőjét úgy, hogy megszorozzuk az egyenlőség mindkét oldalát T_0 -al:

$$T_0 \cdot \Pi = -S + \frac{1}{T_0} \cdot U + \frac{p_0}{T_0} \cdot V - \frac{\mu_0}{T_0} \cdot N - \frac{\Phi_0}{T_0} \cdot q - \frac{H_0}{T_0} \cdot M - \dots + 0$$

$$T_0 \cdot \Pi = -T_0 \cdot S + U + p_0 \cdot V - \mu_0 \cdot N - \Phi_0 \cdot q - H_0 \cdot M - \dots$$

Ez még mindig nem emlékeztet minket az exergiára felírt fenti összefüggésre, de ha a (belső) energiát (U) kifejtjük, akkor talán biztosabbat tudnánk mondani:

$$U = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N + \Phi \cdot q + H \cdot M + \dots$$

Behelyettesítve ezt az előző képletbe és elvégezve a lehetséges kiemeléseket, a következő összefüggést kapjuk:

$$T_0 \cdot \Pi = (T - T_0) \cdot S + (p_0 - p) \cdot V + (\mu - \mu_0) \cdot N + (\Phi - \Phi_0) \cdot q + (H - H_0) \cdot M + \dots$$

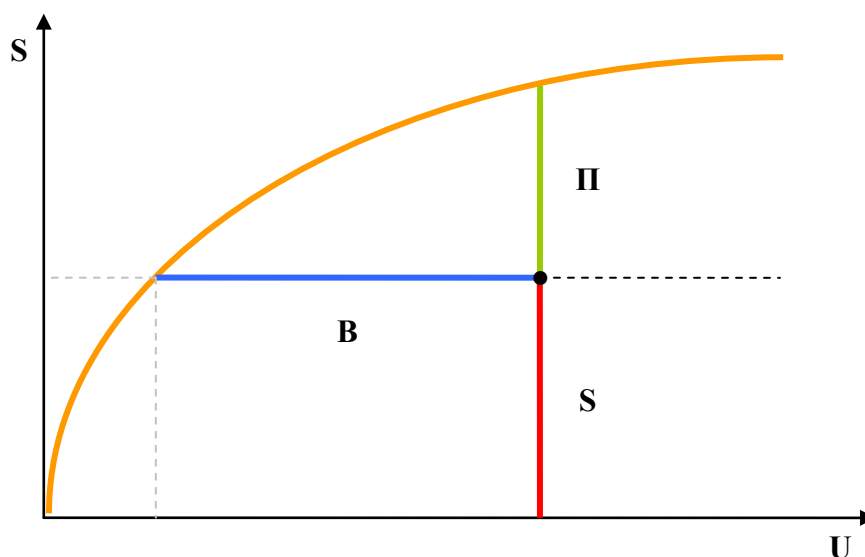
Megnyugvással tapasztaljuk, hogy ez a felírás már csak a második tagban tér el az eredetitől. Emeljünk ki most e tag zárójeles kifejezéséből (-1) -et, és nézzük meg, hogy mire vezet:

$$T_0 \cdot \Pi = (T - T_0) \cdot S + (-1) \cdot (p - p_0) \cdot V + (\mu - \mu_0) \cdot N + (\Phi - \Phi_0) \cdot q + (H - H_0) \cdot M + \dots = B$$

E hosszadalmas levezetés eredményeként azt kaptuk, hogy $B = T_0 \cdot \Pi$, vagyis hogy kapcsolat van e két mennyiség között, amelyet az egyensúlyi állapothoz tartozó abszolút hőmérséklet teremt meg.

A dolgozatot egy az eddigieket összefoglaló ábra részletező értelmezésével zárjuk.

A 6. ábrán a nemegyensúlyi rendszereket jellemző, különböző jelentést hordozó, termodinamikailag kulcsfontosságú fogalomhármass – az entrópia (S), az extrópia (II) és az exergia (B) – grafikus szemléltetett jelentését látjuk. Az ábrával kapcsolatos tudnivalók azonban itt nem érnek véget.



6. ábra. Az entrópia-extrópia-exergia fogalomhármass grafikus értelmezése.

Ha a vízszintes tengelyen a (belső) energiát, a függőlegesen pedig az entrópiát vesszük fel, míg a többi extenzív paramétert rögzítjük, az egyensúlyi állapothoz tartozó entrópia értékek egy logaritmikus görbét rajzolnak ki (narancs). Az egyensúlyi termodinamika ezen a görbén, az azt felépítő pontokon keresztül zajlik.

Mi van akkor a görbe felett és alatt? Felette helyezkednek el a lehetetlen állapotok, hiszen az entrópia az egyensúlyban éri el maximumát, attól felfelé nincs, nem létezik. Alatta a lehetséges, nemegyensúlyi állapotok találhatók.

Ha egy ilyen ponton keresztül párhuzamosokat húzunk a két tengellyel, akkor az ábránk elkezd „mesélni”: Egy adott pontból a rajta átmenő vízszintes és az egyensúlyi görbe által közrefogott állapotok lesznek elérhetők. Ha balra indulunk, akkor a munkavégzés előjele negatív lesz, jelezve, hogy a rendszer végez munkát. Ha jobbra megyünk, akkor épp fordított a helyzet, vagyis a munkavégzés előjele pozitív, utalva

arra, hogy ez esetben a rendszeren a környezet végez munkát. Ha pedig felfelé vesszük az irányt, akkor van az, hogy ezek közül egyik sincs: a belső energia mennyisége nem változik, így az annak megváltoztatását előidéző munkavégzés ill. hőközlés sem fog jelentkezni. Mi történik mégis ilyenkor? Kiegyenlítődést megvalósító folyamatok zajlanak a rendszerben.

4. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megragadni az alkalmat, hogy megköszönjem témavezetőmnek, *dr. Martinás Katalinnak*, hogy szabadidejét nem sajnálva foglalkozott velem, és bevezetett engem a termodinamika általam korábban nem látott, nem ismert, izgalmas világába.

5. Irodalomjegyzék

- BRODSZKY I. 2003: Absolute entropy and absolute temperature – In thermodynamics of Gyula Farkas. – In: HIDEG É.–M ARTINÁS K.–MOREAU, M.–MEYER, D. (szerk.): Complex systems in natural and social sciences (CSNSS'02) (Mátrafüred, Hungary, 26-29 September 2002). *ELFT*, Budapest. 169 p.
- CARATHÉODORY, C. 1909: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. – *Math. Ann.* 67. pp. 355-386.
- ERDEI A.–MARTINÁS K. 1997: Farkas Gyula új termodinamika-felépítése. – *Fizikai Szemle*, 1997/10. pp. 329–333.
- FARKAS GY. 1895: A Carnot-Clausius-féle tétel egyszerűsített levezetése. – *Fizikai Szemle*, 1997/10. pp. 327–328.
(Eredeti megjelenés: *Mathematikai és Fizikai Lapok*, Vol. IV. pp. 7-11. 1895; németül: *Mathematische und Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn*, XII. pp. 282-286. 1895)
- FÉNYES I. 1968: Termosztatika és termodinamika. – *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest. 291 p.
- FOWLER, R. H. 1936: Statistical Mechanics – The Theory of the Properties of Matter in Equilibrium (2nd ed.). – *Cambridge University Press*, Cambridge, UK. 864 p.
- MARTINÁS K. 2002: A lehetséges jövők entrópius korlátai. – In: HIDEG É. (szerk.): Jövöelméletek 8. – *BKÁE, Jövőkutatási Kutatóközpont*, Budapest. pp. 1-59.
- MARTINÁS K.–BODOKY F.–BRODSZKY I. 2006: Proof of the existence of the integrating factor based on the Farkas Lemma. – In: KÁSA Z.–KASSAY G.–KOLUMBÁN J. (szerk.): Proceedings of the International Conference In Memoriam Gyula Farkas (Cluj-Napoca, Romania, 23-26 August 2005). *Cluj University Press*, Cluj-Napoca, Romania. 155 p.
- MUSCHIK, W. 2008: Survey of Some Branches of Thermodynamics. – *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 33(2). pp. 165–198.
- POÓR V. 2005: A Concise Introduction to Extropy. – *Interdisciplinary Description of Complex Systems*, 3(2). pp. 72-76.
- UFFINK, J. 2001: Bluff your way in the Second Law of Thermodynamics. [Preprint] – <http://philsci-archive.pitt.edu/313/1/engtot.pdf>

VOIGT, W. 1895: Kompendium der theoretischen Physik. (I. Band.) – *Verlag von Veit u. Comp.*, Leipzig. 1420 p.